

008707720

WPI Acc No: 91-211741/199129

XRAM Acc No: C91-091940

**Aminoacid recovery from a filtrate also contg. protein - involves using an ultrafilter which is restored using a soln. contg. protease**

Patent Assignee: HACHITEI KK (HACH-N); JAPAN ORGANO CO LTD (JAOR )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 3133947	A	19910706	JP 89273025	A	19891020		199129 B

Priority Applications (No Type Date): JP 89273025 A 19891020

**Abstract (Basic): JP 3133947 A**

Amino acid recovery by close-flow type ultrafiltration comprises recovering amino acids from a mixt. of protein and amino acid in a filtrate and restoring the ultrafilter by washing adhered protein. The restoration is carried out by flowing an enzyme soln. contg. a protease under pressure to nonpermeable side, while blocking effusion in the permeable side, standing the soln. in atmospheric pressure, and backwashing the ultrafilter.

**USE/ADVANTAGE** - The recovery of amino acids and restoration of ultrafilter are useful for processing the fish. This method provides efficient recovery of amino acids through the restoration of ultrafilter by removing the adhered protein efficiently in a close-flow type ultrafiltration.

In an example, material was passed through the ultrafilter to recover amino acids for 5 hrs. and the ultrafilter was restored using enzyme soln. This procedure was repeated 4 times. After the amino acids were recovered the ultrafilter was further restored using enzyme soln. and oxidising agent. Procedures were repeated 5 times. (12pp Dwg.No.0/0)g

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-133947

⑬ Int. Cl. 5

C 07 C 227/28  
 B 01 D 61/14  
 65/06

識別記号

500

府内整理番号

7457-4H  
 8014-4D  
 8014-4D※

⑬ 公開 平成3年(1991)6月7日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑭ 発明の名称 アミノ酸の回収処理方法

⑬ 特 願 平1-273025

⑬ 出 願 平1(1989)10月20日

⑭ 発明者 半田 敏久 青森県八戸市大字市川町字下揚45番地44 株式会社ハチテイ内

⑭ 発明者 神保 尚幸 埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガノ株式会社総合研究所内

⑭ 発明者 馬場 功一 東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガノ株式会社内  
 ⑭ 発明者 中村 日出夫 埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガノ株式会社総合研究所内

⑬ 出願人 株式会社ハチティ 青森県八戸市大字市川町字下揚45番地44

⑬ 出願人 オルガノ株式会社 東京都文京区本郷5丁目5番16号

⑭ 代理人 弁理士 本多 小平 外4名

最終頁に統く

明細書

1. 発明の名称

アミノ酸の回収処理方法

2. 特許請求の範囲

1. クロスフロータイプの限外濾過膜装置を用いて、蛋白質とアミノ酸を含む液を限外濾過膜に通すことにより透過液中にアミノ酸を回収するアミノ酸回収過程と、これに続き限外濾過膜に付着した蛋白質を洗浄する限外濾過膜回復過程とを一サイクルとして行なうアミノ酸の回収処理において、上記限外濾過膜回復過程は、限外濾過膜の透過液側における液流出を遮断しながら、限外濾過膜の非透過側に蛋白質分解酵素を含む酵素溶液を圧力をかけて流す第1工程と、該酵素溶液の圧力を実質的に解除して静置する第2工程と、この後、限外濾過膜の透過側から非透過側に逆洗水を流す第3工程とからなることを特徴とするアミノ酸の回収方法。

2. 請求項1の限外濾過膜回復過程の第3工程の次に、限外濾過膜の透過液側における液流出を遮断しながら、限外濾過膜の非透過側に酸化剤溶液を圧力をかけて流す第4工程と、該酸化剤溶液の圧力を実質的に解除して静置する第5工程と、この後、限外濾過膜の透過側から非透過側に逆洗水を流す第6工程とを行なうことを特徴とするアミノ酸の回収処理方法。

3. 請求項1における第3工程を除いたアミノ酸の回収処理を複数サイクル繰返した後、請求項2のアミノ酸の回収処理を行なうことを特徴とするアミノ酸の回収処理方法。

4. 蛋白質とアミノ酸を含む液を限外濾過膜に通すことにより透過液中にアミノ酸を回収するクロスフロータイプの装置において、上記限外濾過膜に付着した蛋白質を洗浄除去するために行なう限外濾過膜回復処理であって、限外濾過膜の透過液側における液流出を遮断しながら、限外濾過膜の非透過側に蛋白質分

解酵素を含む酵素溶液を圧力をかけて流す第1工程と、該酵素溶液の圧力を実質的に解除して静置する第2工程と、この後、限外通過膜の透過側から非透過側に逆洗水を流す第3工程とを行なうことを特徴とする限外通過膜の回復方法。

5. 請求項4の第3工程の次に、限外通過膜の透過液側における液流出を遮断しながら、限外通過膜の非透過側に酸化剤溶液を圧力をかけて流す第4工程と、該酸化剤溶液の圧力を実質的に解除して静置する第5工程と、この後、限外通過膜の透過側から非透過側に逆洗水を流す第6工程とを行なうことを特徴とする限外通過膜の回復方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、蛋白質からアミノ酸を回収する処理方法に関するものであり、詳しくは蛋白系物質により目詰まりを生じた限外通過膜を効果的に回復させて能率のよいアミノ酸の回収処理を

膜装置においては、アミノ酸の回収処理を行なうと、経時的に限外通過膜の目詰まりを生じて次第に透過流速の低下を招くことから、その透過流速の低下した限外通過膜の機能を回復させる操作が必要となる。

この膜機能の回復は、これが不十分であれば工業的な限外通過膜装置における長期的処理能力の著しい低下となり、洗浄頻度が増大するなどのために、処理効率の低減化から経済性が低下し、有用物質の利用が妨げられる結果となる。また短期的にみても装置の安定した連続稼働に支障を招くため、この面からも工業的な規模での実施のためにより一層の改善が求められる。

このような限外通過膜の回復の方法としては例えば次の方法が従来知られている。すなわち、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 溶液、あるいは次亜塩素酸ナトリウムとカ性ソーダ (NaOH) の混合液を、目詰まりを生じた膜に通液する方法、蛋白質分解酵素を含む酵素

行なう方法、および限外通過膜を洗浄することで透過流速の低下を招いた限外通過膜の機能を回復させる方法に関するものである。

#### (従来の技術)

現在、食品加工分野においては、例えば魚肉加工のための所定の処理を行なった後に排出される液から、更に有用性のある物質を回収するという、排出液等の種々の液の有効利用の研究が盛んに行なわれている。

そしてこのような液中からの有用物質の回収のために従来利用されているのは、限外通過膜を用いた膜装置を利用して有用物質を液から分離回収する方法が多い。具体的には、例えば蛋白質や回収目的物である有用物質としてのアミノ酸を含む液を限外通過膜を用いた装置に流して、透過液側にアミノ酸を含む液を得、また非透過側に蛋白質を含む液を得るようにした装置が提案され、既に実施されている。

ところでこのような蛋白質を含む液からアミノ酸を回収するために使用される上記限外通過

溶液を膜に通液する方法、膜の液透過側より空気や洗浄液を逆洗する方法等である。

#### (発明が解決しようとする課題)

しかしながら、一旦膜表面あるいは膜内部に付着し、圧密化、あるいはゲル化した蛋白質は上記従来の洗浄方法によっては以下に説明する比較例でも明らかとなるように十分な除去ができない、このために膜の透過流速の回復は不十分であった。しかし多くの場合は不十分ながらこの状態で運転を再開して装置の稼働を実施しているのが現状である。このような膜機能回復の不十分性は、特に工業的規模での実施装置では大きな問題である。すなわち透過流速が低下してこれが一定値を下回ると経済性の観点からの不利が大きくなるので、この種の装置ではその一定値を目安に自動洗浄や逆洗を行なうようにするシステムが採用される場合が普通であるが、このようにすると、上記従来方式の洗浄では必然的に洗浄や逆洗の頻度が高くなり、結果として処理能力の著しい低下や膜の耐久性の低

下等が問題となるからである。

本発明者は以上のような種々の問題点に鑑みて、上記限外濃過膜装置の回復をより効率よくしかも簡易に実現できる方法について鋭意研究を重ね、これによってアミノ酸の回収処理の生産性を高めることを目的として本発明を開発するに至ったものである。

すなわち本発明の目的は、クロスフロータイプの限外濃過膜装置を用いたアミノ酸の回収処理における洗浄過程の改善を図ることにより、生産性の高いアミノ酸回収処理を実現できる方法を提供するところにある。

また本発明の別の目的は、限外濃過膜の洗浄による機能回復によって、アミノ酸回収のための操業の全体システムを効率よく設計することができるアミノ酸の回収方法、あるいは限外濃過膜の回復方法を提供するところにある。

また本発明は、対象とする処理液中に含まれる蛋白質、アミノ酸の種類に応じて、好適なシステムを設計することができ、工業的規模の実

限外濃過膜回復過程を構成するための設備的な負担、洗浄操作時間の延長等々が問題となるため、なお一層の改善が求められる。

これに対し本発明者は、上記酵素溶液を使用した生化学的な洗浄において酵素溶液の限外濃過膜に対する流れを工夫することにより、付着蛋白質の洗浄除去効率が著しく向上することを見出した。すなわち酵素溶液の付着蛋白質に対する圧密作用が可及的に少ない関係で通液を行なうと、酵素による蛋白質の分解作用及びこれに伴なう付着層のゆるみ状態の現出が効果的に得られることを見出し、これが従来の洗浄方法では予想されなかつた優れた膜機能の回復をもたらすものと考えられた。そしてこのような膜付着蛋白質に対する圧密作用の小さい関係での通液法としては、特に、限外濃過膜装置をクロスフロータイプの形式に限定し、膜の透過液側における液流出を遮断した状態として、非透過側における実質的に膜面に沿った酵素溶液の流れを与えるのが適当である。また更に付着層の

施装置において膜の透過流速を所定値以上に維持するための限外濃過膜の洗浄、回復の操作を安定してしかもできるだけ少ない頻度で行なうことができるアミノ酸の回収方法、あるいは限外濃過膜の回復方法を提供するところにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的の実現のために本発明者が鋭意研究したところによると、本発明が対象とする蛋白質を含む液を対象としてクロスフロータイプの限外濃過膜装置を用いてアミノ酸回収を行なうシステムにおいて、目詰まりを生じた限外濃過膜の機能回復のためには、従来、上述した酵素溶液を用いた生化学的な洗浄や、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤を用いた化学的な洗浄や、更には逆洗水を通水する物理的な逆洗洗浄があり、これらを単に組合せることによっても、組合せた各々の洗浄方法による大略総和的効果を得られることは確認される。しかしこれでは、工業的な規模でアミノ酸回収処理を行なう場合の

ゆるみを生じさせる上では酵素溶液の流れを実質的に止めて静置する期間を与えることが適当であり、特にこれによって、膜を酵素溶液に浸漬させたことに相当する状態を与えることが、付着蛋白質の洗浄除去に特に有効であることを知見するに至ったのである。さらに上記によつて酵素の活性による蛋白質の分解でゆるみを生じた付着層に対して、物理的な逆洗操作による洗浄方法を併用することにより効果的に限外濃過膜を回復することができる。また酵素を用いた生化学的な洗浄と酸化剤を用いた化学的な洗浄を併用することも好ましく、この酸化剤を用いた化学的な洗浄処理においても、上記した付着蛋白質のゆるみ状態を現出させるために圧密作用を小さくした状態での通液と、浸漬に相当する静置の操作と、逆洗操作による洗浄とを行なうことが好ましい。

本発明は以上の知見に基づいてなされたものであり、本発明の限外濃過膜の回復方法の特徴は、クロスフロータイプの限外濃過膜装置を用

いて、蛋白質とアミノ酸を含む液を限外濾過膜に通すことにより透過液中にアミノ酸を回収するアミノ酸回収過程と、これに統き限外濾過膜に付着した蛋白質を洗浄する限外濾過膜回復過程とを一サイクルとして行なうアミノ酸の回収処理において、上記限外濾過膜回復過程は、限外濾過膜の透過液側における液流出を遮断しながら、限外濾過膜の非透過側に蛋白質分解酵素を含む酵素溶液を例えば圧力をかけて流す（例えば酵素溶液貯留タンクから略膜面に沿って酵素溶液を循環通液する）第1工程と、該酵素溶液の圧力を実質的に解除して静置する第2工程と、この後、限外濾過膜の透過側から非透過側に逆洗水を流す第3工程とからなるところにあり、酵素溶液によって比較的容易に分解する蛋白質が対象である場合に好ましく適用される。

また蛋白質が酵素溶液の接触のみでは十分な分解が得られない場合には、上記構成の限外離過膜回復過程に加えて、第3工程の次に、限外

程のうちから第3工程を除いた限外滲過膜回復過程をもつアミノ酸の回収処理を複数サイクル（例えば5サイクル）繰返した後、第1工程～第6工程からなる限外滲過膜回復過程をもつサイクルを一度行なうようにするとか、あるいは酢酸溶液を用いた第1工程、第2工程及び次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤を用いた第4工程、第5工程からなる限外滲過膜回復過程をもつアミノ酸の回収処理を複数サイクル繰返した後、第1工程～第6工程からなる限外滲過膜回復過程をもつサイクルを一度行なうようにするものを例示することができる。

このようなサイクルによって異なって行なわれる限外通過膜回復方法として特には、限外通過膜の透過液側における液流出を遮断しながら、限外通過膜の非透過側に蛋白質分解酵素を含む酵素溶液を圧力をかけて流す第1工程と、該酵素溶液の圧力を実質的に解除して静置する第2工程と、この後、限外通過膜の透過側から非透過側に逆洗水を流す第3工程とを行なう方

透過膜の透過液側における液流出を遮断しながら、限外透過膜の非透過側に酸化剤溶液を圧力をかけて流す（例えば上記酵素溶液の場合と同様に酸化剤溶液貯留タンクから略膜面に沿って酸化剤溶液を循環通液する）第4工程と、該酸化剤溶液の圧力を実質的に解除して静置する第5工程と、この後、限外透過膜の透過側から非透過側に逆洗水を流す第6工程とを行なうことが好ましい。

また、アミノ酸回収過程と限外通過膜回復過程とを一つのサイクルとして複数回繰返して行なう特に工業的な規模でのアミノ酸回収処理システムにおいては、上記複数のサイクルにおいて全て同一の限外通過膜回復過程を行なう場合の他、比較的簡易な限外通過膜回復操作を行なうサイクルと、上記第1工程～第6工程からなる限外通過膜回復操作を行なうサイクルとを組合せてアミノ酸回収処理システムを構成させることも好ましい。

例えば、酵素溶液を用いた第1工程～第3工

法を例示できる他、この第3工程の次に、限外  
透過膜の透過液側における液流出を遮断しなが  
ら、限外透過膜の非透過側に酸化剤溶液を圧力  
をかけて流す第4工程と、該酸化剤溶液の圧力  
を実質的に解除して静置する第5工程と、この  
後、限外透過膜の透過側から非透過側に逆洗水  
を流す第5工程とを行なう方法を例示すること  
ができる。

本発明の方法はクロスフロータイプの限外濾過膜装置に適用されるものであり、一般的には中空糸膜を用いた膜モジュルを内圧式あるいは外圧式で使用するものが代表的に例示される。

本発明方法において限外濾過膜装置の酵素溶液（あるいは酸化剤溶液）を通液する場合に行なわれる限外濾過膜の透過液側における液流出の遮断の操作は、例えば透過液の集液経路に配置した弁装置を開じることで行なうことができ る。

上記第1工程、第2工程の酵素溶液に用いら

れる蛋白質分解酵素（プロテアーゼ）は、対象とする蛋白質の種類や抽出するアミノ酸の種類等に応じて適宜選択して用いることができる。また第4工程、第5工程の酸化剤溶液に用いられる酸化剤としては、代表的には次亜塩素酸ナトリウムが例示されるが特にこれに限定されるものではなく、カリウム、カルシウム等の次亜塩素酸塩、O<sub>3</sub>、過酸化水素、塩素ガス等の溶液を用いることもできる。

また第3工程および第6工程に用いられる逆洗水としては純粋等の精製水を用いることが好ましいが、場合によっては透過液を逆洗水として用いることもできる。

#### (作 用)

本発明は前記の構成をなすことによって、アミノ酸の回収処理において、膜に付着した蛋白質を酵素を用いて分解洗浄する際、あるいは更に酸化剤を用いて分解洗浄する際に、付着蛋白質にゆるみ状態を生じさせて機能回復を好ましく実現できる。

透過膜の非透過側の膜面に沿って流れた後、戻り管10から酵素溶液貯留タンク9に循環するようになっている。なお11は戻り管10の途中に介設された三方切換弁である。

また上記酵素溶液の循環通液時には、上記透過側の開閉弁7を閉じ、膜を通して液が透過側に流通することは実質的に止められる。したがって膜に付着した蛋白質を圧密する作用は可及的に小さくなる。

12は次亜塩素酸ナトリウム溶液貯留タンクであり、限外透過膜の酸化剤洗浄による回復操作を行なう場合に、上記酵素溶液と同様に四方弁4を切換えて、ポンプ5から膜モジュール3に次亜塩素酸ナトリウム溶液を送液し、三方切換弁11を切換えて戻り管10から次亜塩素酸ナトリウム溶液貯留タンク12に循環するようになっている。なおこの場合にも、上記透過側の開閉弁7は閉じられ、膜を通して液が透過側に流通することは実質的に止められる。

13は逆洗水貯留タンクであり、排出管6側か

#### (実 施 例)

以下本発明を実施例に基づいて説明する。

第1図は本発明方法が適用されるアミノ酸回収処理を行なう装置の一例の構成概要を示したフロー図であり、この図において、1は蛋白質とアミノ酸を含む原料液を貯留する原料タンクであり、この原料液としては例えば魚肉を加工処理する食品工場の排液が該当する。この原料タンク1は送液管2を通じて中空糸からなるクロスフロータイプの限外透過膜装置の膜モジュール3に送られるようになっている。なお送液管2の途中には液の流通を切換える四方切換弁4、送液のためのポンプ5が介設されている。

上記膜モジュール3は、透過側に透過した液を集液して、排出管6から開閉弁7を通して処理液タンク8に送るようになっている。

9は酵素溶液貯留タンクであり、限外透過膜の酵素洗浄による回復操作を行なう場合に、上記四方切換弁4からポンプ5を介して膜モジュール3に酵素溶液を送液し、この酵素溶液は限外

う逆洗水を膜モジュール3に流し、逆洗水プローブ14から常時は閉じられている開閉弁15を介して系外に排出される。なおこの際、上記四方切換弁4、開閉弁7、三方切換弁11はいずれも閉じられる。

以上の構成をなすアミノ酸回収処理装置における操作の概要を説明すると、アミノ酸回収処理においては、四方切換弁4を原料タンク1から膜モジュール3に送液し、膜を通して所望するアミノ酸を含む液を透過液側に回収する。なおこの操作に支障のないように他の弁は所定の切換状態に維持される。

以上のアミノ酸回収処理の操作が所定時間行なわれると、装置は限外透過膜の回復処理操作の過程に移行され、酵素溶液による回復処理を行なう場合には、上述した膜の非透過側における酵素溶液の循環通液が行なわれる。なお圧力を解除して酵素溶液による膜浸漬に相当する操作を行なうためには、酵素溶液の通液を行なった後にポンプ5の稼働を止め、放置することに

よって行なわれる。

また次亜塩素酸ナトリウム溶液による回復処理を行なう場合には、上述した膜の非透過側における次亜塩素酸ナトリウム溶液の循環通液を行なわれる。次亜塩素酸ナトリウム溶液による実質的な浸漬は上記酵素溶液の場合と同様に行なうことができる。

逆洗水による逆洗洗浄の操作は、各所定の切換弁の切換設定とポンプ16の稼働により既知の方法と同様に行なうことができる。

以上の装置を用いて行なわれる本発明方法に従ったアミノ酸の回収処理と、比較例の処理とを、以下具体的に説明する。

#### 実施例 1

スケソウダラ晒し廃液に蛋白質分解酵素を作用させ、更に遠心分離により濁質を除去したものを原料液として上記第1図で示した原料タンク1に貯留した。また第1図の膜モジュル3は分画分子量50000の中空糸形限外透過膜によって構成させた。

べて、回復の程度は上昇することが第2図から分かるが、この酵素溶液による洗浄によって膜機能はある程度回復するものの、このサイクルの繰返しでは次第に透過流速が低下し、長期に渡る装置の連続稼働には限界がある。なお第2図に図示した破線は、工業的に実施できる透過流速の下限 ( $50 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ ) を示している。

次に上記酵素溶液による洗浄を膜機能回復の操作として行なった5サイクルの処理後、本発明の限外透過膜の回復操作を下記の条件で行なった。

#### 洗浄 B (酵素 + 酸化剤による洗浄)

酵素	同上
酵素溶液の通液条件	膜入口圧力 $0.5 \text{ kg/cm}^2$ 膜出口圧力 $0.3 \text{ kg/cm}^2$ 非透過側圧力 $0.0 \text{ kg/cm}^2$
膜面線流速	$1.5 \text{ m/s}$
酵素溶液の通液時間	1時間
" の通液停止後の静置時間	2時間
逆洗	$0.7 \text{ kg/cm}^2$ , 20分

以上の構成で原料液を膜モジュル3に連続通液して、処理液としてアミノ酸を含む稀薄酵味液を回収する処理を5時間行なった。

この原料液の連続通液の後、以下の条件で酵素溶液による膜機能回復のための洗浄操作を行ない、再び原料液の連続通液を行なった。

この一連の操作を5サイクル実施したときの膜モジュル3における透過流速の推移を第2図に示した。

#### 洗浄 A (酵素溶液による洗浄；逆洗なし)

酵素	プロテアーゼS (天野製薬社製) $80 \text{ mg/L}$ 水溶液, $60^\circ\text{C}$
酵素溶液の通液条件	膜入口圧力 $0.5 \text{ kg/cm}^2$ 膜出口圧力 $0.3 \text{ kg/cm}^2$ 非透過側圧力 $0.0 \text{ kg/cm}^2$

膜面線流速	$1.5 \text{ m/s}$
酵素溶液の通液時間	1時間
" の通液停止後の静置時間	2時間

(ただし逆洗洗浄は行なわない)

この洗浄Aによる回復操作の場合は、従来の酵素溶液の通液のみによる回復操作の場合に比

酸化剤溶液	次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度 $150 \text{ mg/L}$ ) , $40^\circ\text{C}$
-------	--

酸化剤溶液の通液条件	膜入口圧力 $0.5 \text{ kg/cm}^2$ 膜出口圧力 $0.3 \text{ kg/cm}^2$ 非透過側圧力 $0.0 \text{ kg/cm}^2$
------------	--

膜面線流速	$1.5 \text{ m/s}$
酸化剤溶液の通液時間	1時間
" の通液停止後の静置時間	2時間

逆洗

$0.7 \text{ kg/cm}^2$  , 20分

この操作を実施したときの膜モジュル3における透過流速の推移は第3図に示され、洗浄Bによって膜機能が著しく回復して長期に渡る連続実施が可能となることが確認された。

#### 比較例 1

上記実施例1における洗浄A(逆洗は行なっていない)による膜機能の回復操作を5サイクル行なって透過流速が( $50 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ )となつた時点で、下記洗浄Cによって膜機能の回復操作を行ない、以後アミノ酸回収処理後毎に洗浄Aによる回復操作を行ない、また透過流速の下

限が ( $50 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ ) となった時点では下記洗浄 C による回復操作を行なった。

洗浄 C (酸化剤による洗浄: 逆洗なし)

酸化剤溶液 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度  $150 \text{ mg/L}$ ) ,  $35^\circ\text{C}$

酸化剤溶液の通液条件 膜入口圧力  $0.5 \text{ kg/cm}^2$   
膜出口圧力  $0.3 \text{ kg/cm}^2$   
非透過側圧力  $0.0 \text{ kg/cm}^2$

膜面線流速  $1.5 \text{ m/s}$

酸化剤溶液の通液時間 1 時間

〃 の通液停止後の静置時間 2 時間

(ただし逆洗洗浄は行なわない)

この操作を実施したときの膜モジュール 3 における透過流速の推移は第 4 図に示され、洗浄 C によって膜機能がある程度回復することが確認されたが、この回復操作のみでは長期に渡る連続稼働はできなかった。

比較例 2

上記比較例 1 における洗浄 C が不十分であることから、洗浄 C に代えて、透過流速の下限が ( $50 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ ) となった時点で下記条件で逆

限外通過膜によって構成させた。

以上の構成で原料液を膜モジュール 3 に連続通液して、処理液としてアミノ酸を含む稀薄調味液を回収する処理を 5 時間行なった。

この原料液の連続通液の後、以下の条件で酵素溶液による膜機能回復のための洗浄操作を行ない、再び原料液の連続通液を行なった。この一連の操作を 8 サイクル実施したときの膜モジュール 3 における透過流速の推移を第 5 図に示した。

洗浄 A' (酵素溶液による洗浄: 逆洗なし)

酵素 プロテアーゼ S (天野製薬社製)  
 $80 \text{ mg/L}$  水溶液,  $60^\circ\text{C}$

酵素溶液の通液条件 膜入口圧力  $0.5 \text{ kg/cm}^2$   
膜出口圧力  $0.3 \text{ kg/cm}^2$   
非透過側圧力  $0.0 \text{ kg/cm}^2$

膜面線流速  $1.5 \text{ m/s}$

酵素溶液の通液時間 1 時間

酵素溶液の通液停止後の静置時間 2 時間

(ただし逆洗洗浄は行なわない)

この洗浄 A' による回復操作の場合は、スケ

洗洗浄 D を行なった。

洗浄 D (逆洗のみ)

逆洗  $0.7 \text{ kg/cm}^2$ , 20 分

この操作を実施したときの膜モジュール 3 における透過流速の推移は第 4 図に示され、洗浄 D によって膜機能がある程度回復することは確認されるが、この回復操作のみでは長期に渡る連続稼働はできなかった。

以上のように、これら比較例の方法によっては、膜機能の十分な回復は達成できず、このため長期的には膜の目詰まりが進行して、積算通液 100 時間付近での透過流速は初期の 80% 程度まで減少した。

実施例 2

イカを煮た際に生じる廃液 (イカ煮液) に蛋白分解酵素を作用させ、更に遠心分離により濁質を除去したものを原料として上記第 1 図で示した原料タンク 1 に貯留した。また、第 1 図の膜モジュール 3 は分画分子量 50000 の中空糸形

ソウダラ晒し液液処理における洗浄 A と同様に、次等に透過流速が低下し、長期に渡る装置の連続稼働には限界がある。

なお第 5 図に図示した破線は工業的に実施できる透過流速の下限を示し、下限値はスケソウダラ晒し液処理と同様、 $50 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$  に設定した。

次に上記酵素溶液による洗浄を膜機能回復の操作として行なった 8 サイクルの処理後、本発明の限外通過膜の回復操作を、下記の条件で行なった。

洗浄 E (酵素 + 逆洗による洗浄)

酵素 プロテアーゼ S (天野製薬社製)  
 $80 \text{ mg/L}$  水溶液,  $60^\circ\text{C}$

酵素溶液の通液条件 膜入口圧力  $0.5 \text{ kg/cm}^2$   
膜出口圧力  $0.3 \text{ kg/cm}^2$   
非透過側圧力  $0.0 \text{ kg/cm}^2$

膜面線流速  $1.5 \text{ m/s}$

酵素溶液の通液時間 1 時間

酵素溶液の通液停止後の静置時間 2 時間

逆洗  $0.7 \text{ kg/cm}^2$ , 20 分間

この操作を実施したときの膜モジュール3における透過流速の推移は第6図に示され、洗浄Eによって膜機能が著しく回復して長期に渡る連続実施が可能となることが確認された。

## 比較例3

上記実施例2における洗浄A'（逆洗は行なっていない）による膜機能の回復操作を8サイクル行なって透過流速が $50 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ となった時点で、下記洗浄D'によって膜機能の回復操作を行ない、以後アミノ酸回収処理後毎に洗浄A'による回復操作を行ない、また透過流速の下限が $50 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ となった時点では下記洗浄D'による回復操作を行なった。

## 洗浄D'（逆洗のみ）

逆洗

 $0.7 \text{ kg/cm}^2$ , 20分間

この操作を実施したときの膜モジュール3における透過流速の推移は第7図に示され、洗浄D'によって膜機能がある程度回復することは確認されるが、この回復操作のみでは長期に渡る

連続稼動はできなかった。

以上のように、比較例の方法によっては、イカ煮液処理の場合でも膜機能の十分回復は達成できず、長期的に膜の目詰まりが進行した。積算通液150時間付近での透過流速は初期の50%程度まで減少した。

## (発明の効果)

以上説明したように、本発明方法によれば、クロスフロータイプの限外濃過膜装置を用いたアミノ酸の回収処理における洗浄過程の改善を図ることができ、生産性の高いアミノ酸回収を実現することができるという効果がある。

また本発明方法によって、アミノ酸回収のための操業の全体システムを効率よく設計することができるという効果がある。

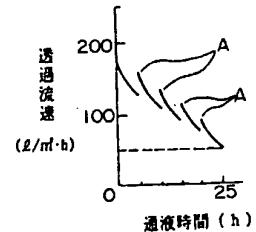
また更に、対象とする処理液中に含まれる蛋白質、アミノ酸の種類に応じて、好適なシステムを設計することができ、工業的規模の実施装置において膜の透過流速を所定値以上に維持するための限外濃過膜の洗浄、回復の操作を安定

してしかもできるだけ少ない頻度で行なうことができるという効果がある。

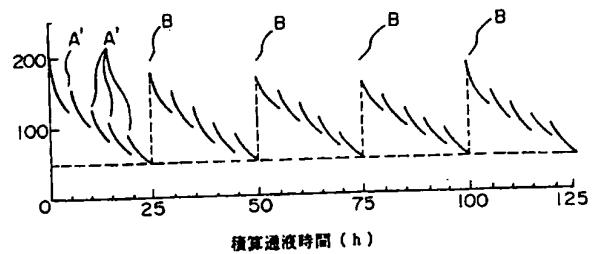
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を適用する装置の構成概要一例を示した図、第2図～第7図は実施例及び比較例によって行なわれたアミノ酸の回収処理の際の透過流速の推移を示した図である。

第2図

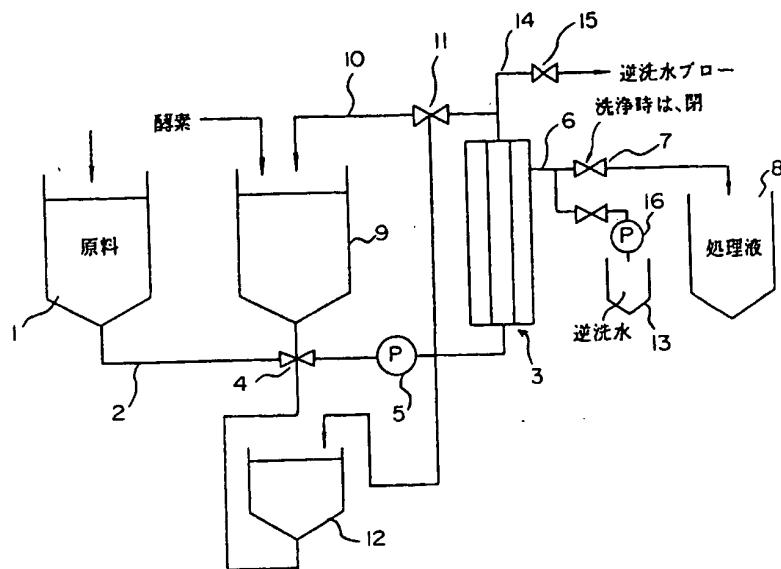


第3図

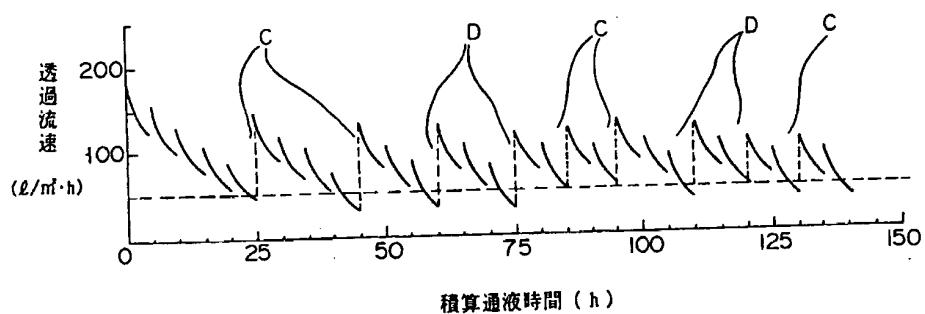


代理人 本多小平  
他4名

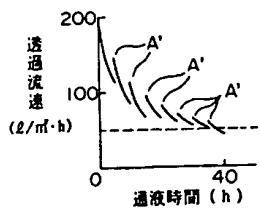
第 1 図



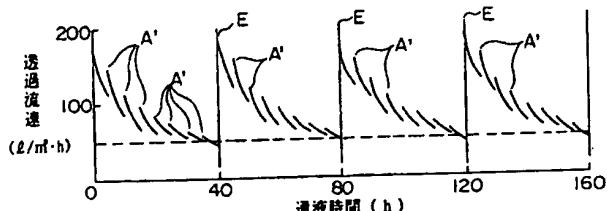
第 4 図



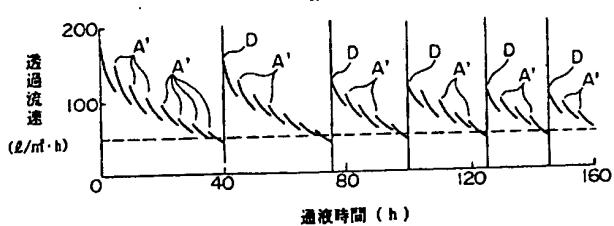
第 5 図



第 6 図



第 7 図



## 第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>C 07 C 227/40  
C 12 P 13/04

識別記号

府内整理番号

7457-4H  
8931-4B

## 手 続 補 正 書

補 正 書

平成 2 年 12 月 21 日

特許庁長官殿

適

## 1. 事件の表示

昭和 年 特許 第 号  
平成 / 年 特許 第 273025 号

## 2. 発明の名称

アミノ酸の回収処理方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 (都府県)

氏名(名称) オルガノ株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル330

氏名 (8331) 本多 小平



## 5. 補正命令の日付

自発

平成 年 月 日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

同補正の発明の詳細な説明の部

図面(第1図)

## 8. 補正の内容 別紙のとおり



## 6. 第18頁8~10行目に

「四方切換弁4を元原液……透過液側に回収する。」とあるを次の如く訂正する。

「四方切換弁4、四方切換弁11および開閉弁7を操作して、原料タンク1から原料液を膜モジュール3に送液し、膜を通して所望するアミノ酸を含む液を透過液側すなわち排出管6を介して処理液タンク8に回収する。

一方、膜モジュール3の非透過液を戻り管10を介して原料タンク1に戻す。」と訂正する。

## 7. 第26頁1行目に

「液液処理」とあるを  
「液処理」と訂正する。

## 8. 第26頁2行目に

「次等」とあるを  
「次第」と訂正する。

## 9. 図面中「第1図」を本日提出の図面に訂正する。

本願明細書および図面中下記事項を補正致します。

記

## 1. 第11頁9行目に

「例えば」とあるを削除する。

## 2. 第11頁10行目、第12頁4行目に

「略膜面」とあるを夫々  
「膜面」と訂正する。

## 3. 第15頁11行目に

「純粹等」とあるを  
「純水等」と訂正する。

## 4. 第17頁4行目に

「三方切換弁」とあるを  
「四方切換弁」と訂正する。

## 5. 第17頁14~15行目、第18頁4行目に

「三方切換弁11」とあるを夫々  
「四方切換弁11」と訂正する。

代理人 本多 小平



